

22. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月 3日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-311121
[ST. 10/C]: [JP2003-311121]

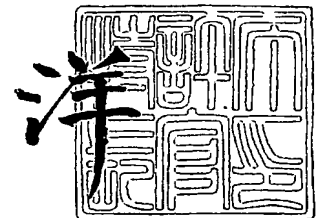
出 願 人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3097339

【書類名】 特許願
【整理番号】 HTK-776
【提出日】 平成15年 9月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成工業株式会社 五井
 事業所内
 鈴木 亨
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000004455
 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100083806
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 秀和
 【電話番号】 03-3504-3075
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068342
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 保男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100712
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087365
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗原 彰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100929
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川又 澄雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095500
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101247
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098327
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 俊雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001982
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0302311

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体と、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とを分離する方法であって、エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物と、塩基性化合物及び溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とするエンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法。

【請求項 2】

前記塩基性化合物を、エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸に対し 0.2 当量以上、混合物に対し 8 当量以下となる量用いる請求項 1 記載のエンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法。

【請求項 3】

前記溶媒を、前記混合物 6 mmol に対し 0.7 g 以上、混合物 6 mmol に対し 10 g 又はエンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法。

【請求項 4】

エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とを分離する方法であって、エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩を主として含む混合物と、溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とするエンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩の分離方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法

【技術分野】

【0001】

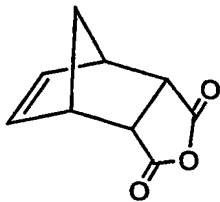
本発明は、エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を分離する方法に関する。また、本発明は、エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩を分離する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

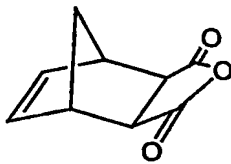
5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又は 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は、農薬の原料や工業原料として有用である。5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又は 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は、立体異性体として、融点、反応性等の異なるエンド体とエキソ体の存在が知られている。

【化1】



エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物

【化2】



エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物

【0003】

例えば、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物をアミン化合物と反応させた後、開環重合させたものは、高ガラス転移点、低誘電率等の特徴を有する電子材料として有用なイミド化合物を得ることができるが、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の立体構造により、重合反応性や得られる重合物の性質が異なることが知られている（例えば、「マクロモレキュール (Macromolecules)」(米国)、25巻、1992年、p 5150)。また、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸のイミド誘導体をオレフィン部分で付加重合させて低誘電率の重合体を得る場合にも、エンド体よりもエキソ体が反応性に優れることが知られている（例えば、特開 2002-30115、特開 2002-88120 及び特開 2002-284812）。さらには、エキソ体の誘導体であるテトラカルボン酸は、可溶性ポリイミド酸の重要な原料である（例えば、特開昭 63-57589）。このように、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又は 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物のエンド体とエキソ体では、その反応性等の違いから有用性が用途により異なるものである。

【0004】

一般に、この 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又は 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は、マレイン酸又は無水マレイン酸とシクロペンタジエンとのディールス・アルダー反応により調製され、そのエキソ体を少量含む、そのエンド体が主な成分である生成物が得られる。

【0005】

従って、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物を得るためには、通常、先のディールス・アルダー反応で得られた主成分であるエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物と少量のエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物からなる混合物を、単独又はデカリン等と共に加熱し、エンド体をエキソ体に熱異性化させている（例えば、非特許文献 1 参照。）。ところが、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又は 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物のエンド体とエキソ体は、140℃から 150℃でエンド体/エキソ体比=約 54/46 の平衡状態となるため、加熱異性化のみでは、エキソ体のみを取り出すことはできない。よって、一般的には再結晶を繰り返すことにより、純粋なエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物を得ている（例えば、非特許文献 2 参照。）。しかしながら、再結晶法では、純度の高いエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物を得るためには、数度の再結晶を繰り返すか、又は、再結晶時に溶媒の量を多く用いる必要があり、このため、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物は低収率であるという問題を抱えていた。また、エンド体とエキソ体の混合物から、含有比率の低い立体異性体を、効率的に高純度で取り出すことは困難であった。

【0006】

また、実験的にはエチルアルコールを溶媒とし、トリエチルアミンを触媒に用いて 300 nm で光異性化反応を行うことでエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸を得る報告がある（例えば、非特許文献 3 参照。）。しかしながら、この方法では、アミンとアルコールを用いることから、アルコールと酸無水物との反応が進行してしまうという問題があった。

【非特許文献 1】「ザ・ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (The Journal of the American Chemical Society)」(米国)、1963 年、p 115-116

【非特許文献 2】「ザ・ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (The Journal of the American Chemical Society)」(米国)、1967 年、69 巻、p 6896

【非特許文献 3】「ケミストリー・レター (Chemistry Letters)」(日本)、1991 年、p 1173-1176

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体と、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とを分離する方法を提供することである。

【0008】

本発明の他の目的は、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩と、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とを分離する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体と

、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とを分離する方法であって、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物と、塩基性化合物及び溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とするエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法が提供される。

【0010】

また、本発明によれば、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とを分離する方法であって、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩を主として含む混合物と、溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とするエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩の分離方法が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明の分離方法によれば、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体と、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とを含む混合物から、どちらか一方の立体異性体を、簡便に効率良く高純度で得ることができる。また、本発明の分離方法によれば、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩と、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とを含む混合物から、どちらか一方の立体異性体を、簡便に効率良く高純度で得ることができる。特に、従来、得ることが困難であったエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸を、簡便に効率良く高純度で得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体（以下、単に「エンド体」とも言う。）と、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体（以下、単に「エキソ体」とも言う。）とを分離する方法は、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物（以下、単に「混合物」とも言う。）と、塩基性化合物及び溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とする。

【0013】

本発明において用いられるエンド体及びエキソ体を主として含む混合物は、特に限定されず、マレイン酸又は無水マレイン酸とシクロペンタジエンとのディールス・アルダー反応により得られたエキソ体含有率の低いものを用いても良いし、ディールス・アルダー反応により得られたエンド体及びエキソ体の混合物を熱異性化又は光異性化し、エキソ体含有率を高めたものを用いても良い。また、ディールス・アルダー反応により得られた混合物から再結晶法によりいずれか一方の構造異性体を得た後の残留物を用いても良く、さらには、ディールス・アルダー反応により得られた混合物から本発明の方法によりいずれか一方の構造異性体を分離して得た後の残留物を用いても良い。

【0014】

エンド体とエキソ体との混合比は任意であるが、 $\frac{[\text{エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体}]}{([\text{エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体}] + [\text{エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体}])} \times 100$ [%] で表されるエキソ立体異性体率 [%] が1%以上99%以下の範囲にあることが好ましい。より好ましくは3%以上97%以下である。

【0015】

本発明において、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の誘導体とは、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の無水物又は塩を言う。エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩としては、エンド又はエキソ-5-ノ

ルボルネン-2, 3-ジカルボン酸のモノカルボン酸塩であってもジカルボン酸塩であってもよく、また、モノカルボン酸塩とジカルボン酸塩の混合物であってもよい。エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩として、例えば、エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸とナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸とマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩、エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸とアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム等のアンモニウム塩等を挙げることができ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0016】

本発明において、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とは、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、及び、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むものであり、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、及び、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩を全て含んでも良い。エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体についても同様である。

【0017】

本発明のエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物は、少なくともエンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、又は、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物のいずれか一種を含むことが好ましい。

【0018】

また、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物は、エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体以外に、例えばディールス・アルダー反応に用いられるマレイン酸、無水マレイン酸、シクロペンタジエン等を、エンド体とエキソ体の分離が可能な範囲内で少量含んでも良い。

【0019】

本発明に用いられる塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のリン酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン等のアミン類、アンモニア等が挙げられる。本発明においては、水酸化アルカリ金属を用いることが好ましく、水酸化ナトリウムを用いることがさらに好ましい。塩基性化合物は、液体として加えることが好ましく、溶液として加えることがさらに好ましく、水溶液として加えることが最も好ましい。塩基性化合物を溶液として加える場合、塩基性化合物の溶解に用いられる溶媒も、後述する溶媒の使用量に含まれるものとする。

【0020】

塩基性化合物は、エンド体に対し0.2当量以上、混合物に対し8当量以下となる量用いることが好ましい。塩基性化合物の使用量が上記範囲未満であるとエンド体が十分に溶解しないため分離が困難となる場合があり、上記範囲を超えると得られる固相の立体異性体率が低下する場合がある。

【0021】

本発明において規定する混合物又はエンド体に対する当量は、混合物に塩基性化合物及び溶媒を加えて攪拌混合した後の当量であり、混合物に当初からエンド又はエキソ-5-

ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩が含まれている場合には、その塩も本発明において規定する塩基性化合物の当量に含まれるものとする。例えば、混合物として5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸0.9molと5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸のモノナトリウム塩0.1molからなる混合物を用いる場合に、塩基性化合物を混合物の0.2当量とするためには、水酸化ナトリウムを0.3mol加えればよい。

【0022】

本発明においては、溶媒として水を用いることが好ましく、水と共に水混和性の溶剤を用いても良い。溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコール誘導体類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等が挙げられる。

【0023】

用いる溶媒の量は、添加する溶剤及びその量にもよるが、混合物6mmolに対し0.7g以上、混合物6mmolに対し10g又はエンド体6mmolに対し20gのいずれか多い量以下用いることが好ましい。溶媒の使用量が上記範囲未満であると、酸と塩基の反応が十分に進まず分離が困難となる場合があり、また、上記範囲を超えると混合物がすべて溶解し分離が不可能となる場合がある。

【0024】

以下に本発明の分離方法における塩基性化合物と溶媒の好ましい使用量を例示する。

【0025】

1) エンド体を得る場合、塩基性化合物は、混合物に対し0.6当量以上8当量以下となる量用いることが好ましい。また、溶媒は、混合物6mmolに対し0.7g以上10g以下となる量用いることが好ましい。

【0026】

2) 高純度のエンド体を得る場合、塩基性化合物は、混合物に対し0.6当量以上2当量以下となる量用いることが好ましい。また、溶媒は、混合物6mmolに対し0.7g以上、混合物6mmolに対し4g又はエンド体6mmolに対し8gのいずれか多い量以下用いることが好ましい。

【0027】

3) エキソ体を得る場合、塩基性化合物は、エンド体に対し0.2当量以上、混合物に対し8当量以下となる量用いることが好ましい。また、溶媒は、混合物6mmolに対し0.7g以上、混合物6mmolに対して10g又はエンド体6mmolに対して20g以下のいずれか多い量以下用いることが好ましい。

【0028】

4) エキソ体を得る場合、塩基性化合物は、エンド体に対し0.85当量以上、混合物に対し2当量以下となる量用いることがさらに好ましい。また、溶媒は、混合物6mmolに対し4g又はエンド体6mmolに対し8gのいずれか少ない量以上、混合物6mmolに対し10g以下用いることがさらに好ましい。

【0029】

5) エキソ体を得る場合であって、混合物中にエキソ体が立体異性体率で45%以上含まれる場合においては、塩基性化合物を、エンド体に対し0.2当量以上、混合物に対し0.7当量以下となる量用いることがさらに好ましい。また、溶媒は、エンド体6mmolに対し8g以上20g以下用いることがさらに好ましい。

【0030】

エンド-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物、塩基性化合物及び溶媒、を混合する順序はいずれの順序であってもよいが、好ましくは混合物と溶媒を

混合した後に、混合液を攪拌しながら塩基性化合物を溶液として加えることが望ましい。

【0031】

攪拌時の温度は、0℃以上、120℃又は溶媒の沸点以下であれば良いが、より好ましくは、30℃以上90℃以下である。120℃を超えて反応を行うと5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の立体異性化反応が進む可能性、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分解が起こる可能性等があるためである。

【0032】

攪拌する時間は、5分から40時間であることが好ましい。5分未満であると塩基性化合物と5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体との反応が十分に進まず、分離が困難となる場合がある。

【0033】

本工程を行うことにより、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体は溶媒に溶解、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体は固体となり、懸濁液が得られる。得られた懸濁液を濾過その他の液と固体を分ける簡便な方法により、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩とを分離することが可能となる。

【0034】

また、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩、又は、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩は、酸、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸と混合することにより、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、又は、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸とすることができる。

【0035】

さらに、所望により、得られたエンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、又は、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸を、一般的な方法により、例えば、そのまま又は無水酢酸と共に加熱する、溶媒中でモノエステルとした後加熱すること等により、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、又は、エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物とすることができる。

【0036】

次に、本発明のエンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸塩とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸塩とを分離する方法においては、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸塩及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸塩を主として含む混合物と、溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とする。本発明において、エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸塩とは、エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸のモノカルボン酸塩であってもよく、また、ジカルボン酸塩であってもよく、さらにモノカルボン酸塩とジカルボン酸塩の混合物であってもよい。

【0037】

上述したエンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法と同様、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩の溶媒に対する溶解度の違いを利用するものであり、本発明の分離方法によれば、エンド体を液相として、エキソ体を固相として得ることが可能となる。当該方法においては、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸及びエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸を塩として含む混合物を使用するため、混合物と溶媒とを攪拌混合することにより分離が可能であるが、必要に応じ塩基性化合物を加えてもよく、溶媒と共に水混和性の溶剤を用いても良い。エンド又はエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸の塩、溶媒、塩基性化合物、水混和性の溶剤としては、エンドー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法と同様のものを用い、混合の方法、時間等も同様に行うことができる。

【0038】

用いる溶媒の量は、添加する溶剤及びその量にもよるが、混合物 6 mmol に対し 0.7 g 以上、混合物 6 mmol に対し 10 g 又はエンド体 6 mmol に対し 20 g のいずれが多い量以下用いることが好ましい。

【実施例】

【0039】

以下に実施例に基づいて本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。また、エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体の比を決定するため、高速液体クロマトグラフィーを用いて測定した。なお、カラムに和光純薬工業株式会社製 Wakosil-II 5C18AR、溶離液には蒸留水/アセトニトリル体積比 8/2 にトリフルオロ酢酸を 0.05 mol/L となるように加えた溶液を使用し、検知部には、日本分光工業株式会社製、紫外可視分光検出器 875-UV を使用した。

【0040】

また、エンド体立体異性体率 [%] = [エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体] / ([エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体] + [エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体]) × 100 [%]、エキソ体立体異性体率 [%] = [エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体] / ([エキソ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体] + [エンドー 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸又はその誘導体]) × 100 [%] とする。

【0041】

(実施例 1)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率 = 26%) 10.0 g に水 33.6 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 16.3 g (混合物に対し 1.0 当量、エキソ体に対し 1.4 当量) を加え、70℃ で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 1.17 g (エキソ立体異性体率 = 88%) であった。

【0042】

(実施例 2)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率 = 75%) 10.0 g に水 11.1 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 16.3 g (混合物に対し 1.0 当量、エキソ体に対し 4.0 当量) を加え、70℃ で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 10.33 g (エキソ立体異性体率 = 84%) であった。

【0043】

(実施例 3)

水を 33.7 g 用いた以外実施例 2 と同様に実施した。得られた固体は 7.21 g (エキソ立体異性体率 = 92%) であった。

【0044】

(実施例 4)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率 = 48%) 10.0 g に水 33.6 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 16.3 g (混合物に対し 1.0 当量、エンド体に対し 1.9 当量) を加え、70℃ で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 4.48 g (エキソ立体異性体率 = 88%) であった。

【0045】

(実施例 5)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率 = 75%) 10.0 g に水 39.3 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 8.2 g (混合物に対し 0.5 当量、エンド体に対し 2.0 当量) を加え、70℃ で 10 分間攪拌した。濾過によ

り固体を分離、乾燥した。得られた固体は 6.62 g (エキソ立体異性体率=86%) であった。

【0046】

(実施例 6)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率=75%) 10.0 g に水 27.9 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 24.5 g (混合物に対し 1.5 当量、エンド体に対し 6.0 当量) を加え、70℃で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 9.90 g (エキソ立体異性体率=91%) であった。

【0047】

(実施例 7)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率=75%) 10.0 g に水 16.8 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 8.2 g (混合物に対し 0.5 当量、エンド体に対し 2.0 当量) を加え、70℃で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 9.42 g (エキソ立体異性体率=79%) であった。

【0048】

(実施例 8)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率=48%) 10.0 g に水 42.4 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 4.1 g (混合物に対し 0.25 当量、エンド体に対し 0.5 当量) を加え、70℃で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 2.81 g (エキソ立体異性体率=89%) であった。

【0049】

(実施例 9)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エキソ立体異性体率=75%) 10.0 g に水 21.0 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 2.1 g (混合物に対し 0.13 当量、エンド体に対し 0.5 当量) を加え、70℃で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離、乾燥した。得られた固体は 5.82 g (エキソ立体異性体率=96%) であった。

【0050】

(実施例 10)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エンド立体異性体率=78%) 10.0 g に水 13.6 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 16.4 g (混合物に対し 1.0 当量、エンド体に対し 1.3 当量) を加え、70℃で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離した。得られた濾液中に含まれる 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸のエンド立体異性体率は 95% であった。また、濾さいは 4.21 g (エキソ立体異性体率=46%) であった。

【0051】

(実施例 11)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エンド立体異性体率=25%) 10.0 g に水 13.6 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 16.3 g (混合物に対し 1.0 当量、エンド体に対し 4.0 当量) を加え、70℃で 10 分間攪拌した。濾過により固体を分離した。得られた濾液中に含まれる 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸のエンド立体異性体率は 87% であった。また、濾さいは 11.15 g (エキソ立体異性体率=89%) であった。

【0052】

(実施例 12)

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (エンド立体異性体率=78%) 10.0 g に水 1.1 g、及び 30 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 16.3 g (混合物に対し

1.0当量、エンド体に対し1.3当量)を加え、70℃で10分間攪拌した。濾過により固体を分離した。得られた濾液中に含まれる5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸のエンド立体異性体率は96%であった。また、濾さいは12.11g(エキソ立体異性体率=26%)であった。

【0053】

(実施例13)

5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(エンド立体異性体率=25%)10.0gに水1.1g、及び30wt%水酸化ナトリウム水溶液16.3g(混合物に対し1.0当量、エンド体に対し4.0当量)を加え、70℃で10分間攪拌した。濾過により固体を分離した。得られた濾液中に含まれる5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸のエンド立体異性体率は83%であった。また、濾さいは12.43g(エキソ立体異性体率=81%)であった。

【0054】

(実施例14)

5-ノルボルネン-1,4-ジカルボン酸無水物(エキソ立体異性体率=48%)20.0gに蒸留水27.2g及び30wt%水酸化ナトリウム水溶液32.6g(混合物に対し1.0当量、エンド体に対し1.9当量)を加え、70℃で、10分間攪拌した。濾過により固相と液相を分離した。液相はエンド立体異性体率=95%であった。固相側を乾燥し、得られた固体は13.8g(エキソ立体異性体率=80%)であった。この乾燥した固体10.8gに蒸留水38.3gを加え、70℃で10分間攪拌した。濾過により固相と液相を分離した。固相側を乾燥した結果、得られた固体は6.7g(エキソ立体異性体率=91%)であった。

【0055】

(実施例15)

5-ノルボルネン-1,4-ジカルボン酸二ナトリウム塩(エキソ立体異性体率=46%)29.1gに蒸留水57.7gを加え、70℃で15分間攪拌した。濾過により固相と液相を分離した。液相はエンド立体異性体率=80%であった。固相側を乾燥し、得られた固体は19.8g(エキソ立体異性体率=67%)であった。この乾燥した固体18.7gに蒸留水66.3gを加え、70℃で15分間攪拌した。濾過により固相と液相を分離した。固相側を乾燥した結果、得られた固体は2.3g(エキソ立体異性体率=90%)であった。

【0056】

(比較例1)

5-ノルボルネン-1,4-ジカルボン酸無水物(エキソ立体異性体率=22%)20.0gにアセトン25mLを加え再結晶を行った。結晶は得られなかった。

【0057】

(比較例2)

アセトン20mLを用いた以外比較例1と同様に行った。固体は1.21g(エキソ立体異性体率=4.6%)であった。

【0058】

(比較例3)

アセトン15mLを用いた以外比較例1と同様に行った。固体は4.50g(エキソ立体異性体率=13%)であった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 エンドー５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体と、エキソ－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体とを分離する方法を提供すること。

【解決手段】 エンドー５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体と、エキソ－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体とを分離する方法であって、エンドー５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体及びエキソ－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体を主として含む混合物と、塩基性化合物及び溶媒とを攪拌混合する工程を含むことを特徴とするエンドー５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体とエキソ－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸又はその誘導体の分離方法。

【選択図】 なし

特願 2003-311121

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1993年 7月27日
住所変更
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
日立化成工業株式会社